

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296072
(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C08K 3/04
C08K 3/36
C08K 9/02
C08L 21/00
C08L101/00
C09C 1/56

(21)Application number : 08-109804

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 30.04.1996

(72)Inventor : KAWAMO TETSUJI
KAWAZOE MASAYUKI

(54) MOLDING CONTAINING HIGH-ELECTRICAL-RESISTANCE CARBON BLACK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a highly reinforced high-electrical-resistance molding by molding a composition comprising a specified matrixforming substance (hereinbelow referred to as M) and silica-surfacetreated carbon black (hereinbelow referred to as C) surface-coated with a specified amount of silica.

SOLUTION: Examples of component M used include a member selected among vulcanizable rubbers (e.g. natural rubber or butadiene rubber), thermoplastic resins (e.g. polyamide resin) and thermosetting resins (e.g. epoxy resin) and a mixture of at least two of these members. The carbon black to be surface-coated with silica is desirably one having a nitrogen adsorption specific surface area of 20–250m²/g and a DBP absorption of 40–180ml/100g. The amount of component M and silica adhered is 10–50wt.% based on the weight of the carbon black. The composition contains 100 pts.wt. component M and 30–150 pts.wt. component C. Component C may contain a silane coupling agent (e.g. vinyltrichlorosilane).

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296072

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. [®]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 3/04	KAB		C 08 K 3/04	KAB
3/36	KAH		3/36	KAH
9/02	KCN		9/02	KCN
C 08 L 21/00			C 08 L 21/00	
101/00			101/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-109804

(22) 出願日 平成8年(1996)4月30日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 川添 真幸

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 高電気抵抗性カーボンブラック含有成形品

(57) 【要約】

【課題】 ゴム補強用カーボンブラックの特性を有しつつ高電気抵抗性を付与できる組成物を成形してなる高電気抵抗性成形品を提供する。

【解決手段】 架橋可能なゴム、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の中から選ばれた少なくとも一種のマトリックス形成性物質並びにシリカをカーボンブラック重量の10~50重量%表面に付着させたシリカ表面処理カーボンブラックを含む組成物を成形してなる高電気抵抗性成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋可能なゴム、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の中から選ばれた少なくとも一種のマトリックス形成性物質並びにシリカをカーボンブラック重量の10～50重量%表面に付着させたシリカ表面処理カーボンブラックを含む組成物を成形してなる高電気抵抗性成形品。

【請求項2】 シリカ表面処理カーボンブラックの配合量がマトリックス形成性物質100重量部当り30～150重量部である請求項1に記載の成形品。

【請求項3】 シリカ表面処理カーボンブラックにシラン系カップリング剤を配合又は吸着せしめて成る請求項1又は2に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は架橋可能なゴム、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂をマトリックス形成性物質とし、これにシリカを表面に付着させたカーボンブラック（以下、シリカ表面処理カーボンブラックという）を配合して成る組成物の成形品に関し、更に詳しくは通信ケーブル、光ファイバーのケーブルジャケット、複写機用ゴムローラ、自動車用のラジエーターホースなどの分野に使用するのに特に適した高電気抵抗性成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、通信ケーブル、光ファイバーのケーブルジャケット、複写機用ゴムローラ、自動車用のラジエーターホースなどの分野でマトリックス成分に対し高い電気抵抗を付与することができる高電気抵抗性カーボンブラックの開発が望まれており、例えば特開平7-316463号公報には窒素吸着比表面積が15～50m²/gで、DBP吸油量(D₁)と圧縮DBP吸油量(D₂)の比(D₂/D₁)が1.6～2.0の範囲にあり、かつ圧縮DBP吸油量(D₁)が45～90m²/100gの特性を備えた高電気抵抗性カーボンブラックが開示されている。しかしながら、マトリックス補強性と高電気抵抗性の両立という観点から見ると補強性が不充分である。

【0003】シリカを表面に付着させたカーボンブラックは顔料としては公知であり、例えば特公平7-30269号公報には、カーボンブラックを水中に分散させ、pHを6以上に調節し、温度を70℃以上に保ちながら珪酸ナトリウムを用いてカーボンブラックの粒子表面に無定形シリカを沈積させた粉体塗料用カーボンブラックの表面処理方法が記載されている。しかしながら、この公報にはこのシリカを表面に付着させたカーボンブラックをゴムその他のマトリックス成分に配合することについては全く記載されていない。

【0004】従って、本発明は、補強用カーボンとしての特性を保持しつつ高電気抵抗性を付与できるマトリッ

クス補強用カーボンブラックを含む組成物を成形してなる高電気抵抗性成形品を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、架橋可能なゴム、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の中から選ばれた少なくとも一種のマトリックス形成性物質並びにシリカをカーボンブラック重量の10～50重量%表面に付着させたシリカ表面処理カーボンブラックを含む組成物を成形してなる高電気抵抗性成形品が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に従えば、前述の如く、ゴム、熱可塑性樹脂及び又は熱硬化性樹脂のマトリックス物質に、シリカを表面に付着又は沈積させたカーボンブラック（シリカ表面処理カーボンブラック）を配合する。シリカ表面処理カーボンブラック中のシリカの付着量はカーボンブラックに対し、一般に、10～50重量%が用いられ、好ましくは12～45重量%である。このシリカの含有量が少なすぎると、所望の高電気抵抗が得られず、逆に多過ぎても電気抵抗値としては変わらないので好ましくない。

【0007】本発明に係るシリカ表面処理カーボンブラックの製造方法には特に限定はないが、例えばまずオイルファーネス法等でカーボンブラックを製造した後に、ホワイトカーボンを生成させる雰囲気中に投入し、カーボンブラック表面にシリカを付着させることにより製造される。一例としは特開昭63-63755号公報に記載の方法に従って、製造することができる。即ち、カーボンブラックを水中に分散させ、pHを6以上、好ましくは10～11に調節し、温度を70℃以上、好ましくは85～95℃に保ちながら、例えばケイ酸ナトリウムを加水分解させ、カーボンブラック粒子表面上に無定形シリカを付着又は沈着させることによって製造することができる。

【0008】このような方法で製造されたゴム用補強剤中のシリカの全量がカーボンブラック表面に物理的もしくは化学的に結合しているとは限らないが、透過型電子顕微鏡による観察（約60万倍）によればカーボンブラック上に付着しているシリカがあることが確認されている。

【0009】本発明に係るシリカ表面処理カーボンブラックは、好ましくは窒素比表面積(N₂SA)が20～300m²/gである。窒素比表面積が20m²/g未満ではゴムに対する補強性が不足し、破断強度や耐摩耗性が低下するおそれがあり、また逆に300m²/gを超えるとゴムへの練り込みが困難になり、分散不良となるおそれがある。

【0010】本発明に係る成形品の成形用組成物に配合されるマトリックス形成性物質は架橋可能なゴム、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂で、これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。架橋可能なゴ

ムとしては任意のゴムを用いることができ、例えば、天然ゴム（N R）、各種ブタジエンゴム（B R）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（S B R）、ポリイソブレンゴム（I R）、ブチルゴム（I I R）、アクリロニトリロブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレン-ブロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレンジエン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロロホドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムなどを用いることができる。ブレンドを用いる場合にはそのブレンド比には特に制限はない。

【0011】本発明において使用されるマトリックス形成性物質としての熱可塑性樹脂としては、例えばポリアミド系樹脂（例えばナイロン6（N 6）、ナイロン6 6（N 6 6）、ナイロン4 6（N 4 6）、ナイロン1 1（N 1 1）、ナイロン1 2（N 1 2）、ナイロン6 1 0（N 6 1 0）、ナイロン6 1 2（N 6 1 2）、ナイロン6/6 6共重合体（N 6/6 6）、ナイロン6/6 6/6 1 0共重合体（N 6/6 6/6 1 0）、ナイロンMX D 6（M X D 6）、ナイロン6 T、ナイロン6/6 T共重合体、ナイロン6 6/P P共重合体、ナイロン6 6/P P S共重合体）、ポリエステル系樹脂（例えばポリブチレンテレフタート（P B T）、ポリエチレンテレフタート（P E T）、ポリエチレンイソフタート（P E 1）、P E T/P E I共重合体、ポリアリレート（P A R）、ポリブチレンナフタート（P B N）、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミド酸/ポリブチレートテレフタート共重合体などの芳香族ポリエステル）、ポリニトリル系樹脂（例えばポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体（A S）、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体）、ポリメタクリレート系樹脂（例えばポリメタクリル酸メチル（P M M A）、ポリメタクリル酸エチル）、ポリビニル系樹脂（例えば酢酸ビニル、ポリビニルアルコール（P V A）、ビニルアルコール/エチレン共重合体（E V O H）、ポリ塩化ビニリデン（P D V C）、ポリ塩化ビニル（P V C）、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体）、セルロース系樹脂（例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース）、フッ素系樹脂（例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリフッ化ビニル（P V F）、ポリクロルフルオロエチレン（P C T F E）、テトラフロロエチレン/エチレン共重合体）、イミド系樹脂（例えば芳香族ポリイミド（P I））などを挙げることができる。

【0012】本発明において使用されるマトリックス形成性物質としての熱硬化性樹脂としては、例えばエポキ

シ樹脂（グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型、脂環型）、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア・メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂などがあげられる。

【0013】本発明によれば、前記マトリックス形成性物質100重量部に対しシリカ表面処理カーボンブラックを30~150重量部、好ましくは35~120重量部配合するのが好ましい。この配合量が少な過ぎると所望の硬化が得られず、逆に多過ぎると硬度が高くなり過ぎたり加工性が低下する等、ゴム材料としての実用性が乏しくなるおそれがあるので好ましくない。

【0014】本発明に従ったゴム組成物には前記シリカ表面処理カーボンブラックの他に通常ゴム組成物に配合される任意のカーボンブラック又は／及びシリカを併用することができる。この際の通常のカーボンブラック又は／及びシリカの配合量はシリカ表面処理カーボンブラックの重量の10倍以下、好ましくは8倍を超えてはならない。このカーボンブラックの配合量が多過ぎると、所望の効果が得られないで好ましくない。

【0015】本発明においてシリカを表面に付着させるカーボンブラックは、好ましくは、窒素吸着比表面積（A S T M D 3 0 3 7に準拠して測定）2 0 ~ 2 5 0 m²/g、更に好ましくは2 5 ~ 1 5 0 m²/gで、D B P吸油量（J I S K 6 2 2 1に準拠して測定）が4 0 ~ 1 8 0 m l / 1 0 0 gである。カーボンブラックの窒素吸着比表面積の値が低過ぎるとマトリックスへの補強効果が減少するので好ましくなく、逆に高過ぎると混練加工時の分散が困難となるので好ましくない。

【0016】本発明に係る高電気抵抗性成形品の成形用組成物に任意的に配合することができる、シリカを付着させていないカーボンブラックの性状には特に限定はないが、好ましくは通常ゴム配合に使用されるもので粒子径グレードとしてS R FからS A Fグレードのカーボンである。また、場合によってはカラー用カーボンブラックが使用されることもある。これらはブレンドされることもある。

【0017】本発明の好ましい態様に従えば、前記ゴム組成物に更にシリカ表面処理カーボンブラックに対しシランカップリング剤を配合することができる。このシランカップリング剤の配合量が多過ぎると特に物性上の改良がないだけでなく、コストの上昇やスコーチタイムの短縮などがあり好ましくない。

【0018】本発明の好ましい態様において使用することができるシランカップリング剤としては、従来ゴム組成物中にシリカ充填剤と一緒に配合されている任意のシランカップリング剤を配合することができる。そのようなシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、β-（3, 4エポキシシクロヘキシル）エ

チルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス-(3-[トリエトキシシリル]-プロピル)-テトラサルファンなどを挙げることができる。

【0019】本発明に係る成形用組成物には、前記マトリックス形成性物質、シリカを表面に付着させたカーボンブラック及び任意的なシランカップリング剤に加えて、当該技術分野で通常使用される任意の配合剤、例えは硫黄、有機過酸化物、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤、充填剤、可塑剤等を必要に応じて、通常の配合量の範囲で適宜配合することができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0021】シリカ表面処理カーボンブラックの調製

シリカ表面処理カーボンブラックの調製は以下の方法により行った。即ち、カーボンブラックスラリーを常法に従い調製し90℃に加温した後、希釈したJIS3号珪*

表I (補強性充填剤の特性)

	CB-1*	CB-2*	CB-3*	表面処理CB-1*	表面処理CB-2*	表面処理CB-3*	表面処理CB-4*
SiO ₂ 量(wt. %)	0	0	0	9.8	22	35	15
N ₂ SA(m ² /g)	42	27	93	95	94	98	95
IA(mg/g)	43	26	90	64	42	18	54
DBP吸油量(ml/100g)	112	69	119	150	144	155	152

a) シーストSO (東海カーボン株式会社製)

b) シーストS (東海カーボン株式会社製)

c) シーストKH (東海カーボン株式会社製)

d, e, f, g) シーストKH (東海カーボン株式会社製) の表面にSiO₂を付着

【0026】

【表2】

* 酸ナトリウムを4時間かけて定量ポンプで添加しつつpH 5~10に希硫酸及び水酸化ナトリウム水溶液で維持しながらシリカをカーボン表面に沈積させた。その後pHを6にして6時間放置し、濾過、水洗、乾燥して目的物を得た。シリカ含有量の変量は珪酸ナトリウム添加量を調整することによって行った。

【0022】シリカ表面処理カーボンブラック(CB)中のシリカ含有量はシリカ表面処理カーボンブラックを電気炉中で600℃で灰化した後、フッ化水素と共に以下の処理を行い、次式により求めた。

$$\text{シリカ含有量} (\%) = [(\text{フッ化水素処理減量}) / (\text{表面処理CBの重量})] \times 100$$

【0023】調製したシリカ表面処理カーボンブラックの性状は以下の表Iに示す。測定法は以下の通りである。

窒素比表面積(N₂SA) : ASTM D3037

よう素吸着量(IA) : JIS K6221 "ゴム用カーボンブラック試験方法"

フッ化水素処理: 試料を約200mgを計りとりポリエチ製のビーカーに入れ、蒸留水で湿らせた後、フッ化水素5mgを入れる。これを攪拌し、5分間放置した後、吸引濾過し、蒸留水でよく洗浄し乾燥する。

【0024】実施例1~4及び比較例1~4

表IIの配合表及び表IIIに示す配合内容(重量部)にて各種ゴム組成物を常法に従ってバンパリーミキサー及び練りロール機で混合混練して調製した。これらのゴム組成物を160℃で20分間プレス加硫して目的の試験片を調製し、各種試験を行った。結果は表IIIに示す。標準配合は以下の通りである。

【0025】

【表1】

表II

E P D M ¹	100重量部
補強性充填剤	80重量部
シランカップリング剤 ²	0.3重量部 ³
亜鉛華（JIS3号）	5重量部
ステアリン酸	1重量部
パラフィンオイル ⁴	60重量部
粉末硫黄	1.75重量部
加硫促進剤 ⁵	1.25重量部

加硫条件：150°C, 40分

1) エスプレン501A（住友化学工業株式会社製）

2) Si69 (Degussa社製)

3) 補強性充填剤がカーボンブラックの場合使用せず。

4) PW-380（出光石油化學株式会社製）

5) ノクセラーIT（大内新興化学工業株式会社製）

・引張り強さ、硬度
JIS K 6301に準拠して測定した。・体積固有電気抵抗
ASTM D991 またはJIS K 6911に準拠して測定した。

【0027】

20 【表3】
表III 配合物の特性

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
補強性充填剤種類	CB-1	CB-2	CB-3	表面処理CB-1	表面処理CB-2	表面処理CB-2	表面処理CB-3	表面処理CB-4
シランカップリング剤配合	なし	なし	なし	あり	あり	なし	あり	あり
硬さ (JIS A)	62	53	71	67	69	66	67	68
200%モジュラス(MPa)	6.2	4.5	8.9	7.4	7.0	5.7	6.7	6.9
引張り強さ(MPa)	9.3	5.7	11.2	10.9	9.8	7.2	9.7	9.9
体積固有抵抗(Ωcm)	1.06×10^8	9.10×10^8	8.92×10^8	9.8×10^8	8.50×10^8	2.50×10^8	3.2×10^{18}	6.3×10^6

【0028】実施例5及び比較例5

実施例1及び比較例3の配合物を使用して下表に示すゴムホースを作成した。

※【0029】

【表4】

※
表IV

		実施例5	比較例5
配合	外管	実施例5	比較例3
	内管	実施例5	比較例3
ホース内径		15mm	15mm
ホース外径		23mm	23mm
補強層		プラスメッキ鋼線	プラスメッキ鋼線
電気絶縁抵抗(MΩ)		0.7	83

電気絶縁性試験：JIS K6380に準拠し、金具間距離（測定距離）300mmで測定。

【0030】表IVに示すように、本発明の表面処理カーボンブラックを使用したゴムホースは電気絶縁性に優れ

(6)

特開平9-296072

9

10

るため、例えばガス（LPGまたは都市ガスなど）の配管として使用した場合に住宅内の迷走電流によるスパーク事故の危険性が少ない。

【0031】

【発明の効果】一般に、マトリックスに高電気抵抗を与えるためには、導電性の付与とは逆に粒子径が大きく、低ストラクチャーで内部結晶子の発達が抑制されたソフト系カーボンを使用するがこれは補強性が劣るという問題がある。さらに特開平7-316463号公報において*

*で特定のコロイダル特性を持つカーボンにより補強性と導電性が改良されることが提案されているが、補強性と高電気抵抗性のさらなる向上が要求されている。これに対し、本発明のカーボンブラックはどんな種類のカーボンブラックを選択するか、シリカ付着量をどの程度にするかによって補強性、電気抵抗をコントロールできる。結果として、高補強性で高電気抵抗性を付与することが可能である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 09 C 1/56

識別記号

府内整理番号

P B H

F I

C 09 C 1/56

技術表示箇所

P B H